

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-146174

(43)Date of publication of application : 27.05.1994

---

(51)Int.Cl. D06N 3/00  
B32B 5/18  
B32B 27/12  
B32B 27/18  
B32B 27/40

---

(21)Application number : 04-315870

(71)Applicant : ACHILLES CORP

(22)Date of filing : 30.10.1992

(72)Inventor : OSAWA KATSUMI

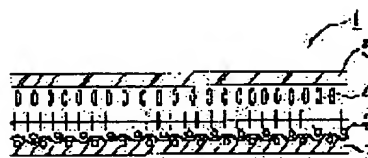
---

(54) FLAME RETARDANT SYNTHETIC LEATHER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a flame retardant synthetic leather having high flame retardancy and excellent hand and physical properties as a synthetic leather without stickiness or perspiration, etc., on the surface.

CONSTITUTION: This flame retardant synthetic leather 1 is constructed by successively providing a urethane microporous layer 4 and a skin layer 5 on the front surface side of a fiber substrate 2 and a flame retardant layer 3 formed from a flame retardant mixture of a halogenated phosphoric acid ester with a red phosphorus-based flame retardant, antimony oxide and a water-dispersible synthetic resin on the back surface side of the fiber substrate 2.



---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 6 - 1 4 6 1 7 4

(43) 公開日 平成 6 年 ( 1 9 9 4 ) 5 月 2 7 日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D06N 3/00	DAE	7258-4F		
B32B 5/18				
27/12		7258-4F		
27/18	B	6122-4F		
27/40		7016-4F		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平 4 - 3 1 5 8 7 0

(22) 出願日 平成 4 年 ( 1 9 9 2 ) 1 0 月 3 0 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 0 0 7 7

アキレス株式会社

東京都新宿区大京町 2 2 番地の 5

(72) 発明者 大沢克己

群馬県太田市牛沢 9 3 番地

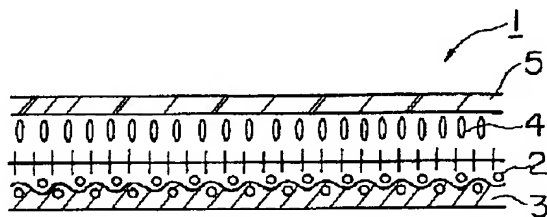
(74) 代理人 弁理士 細井 勇

(54) 【発明の名称】 難燃性合成皮革

(57) 【要約】

【目的】 高い難燃性を有し且つ表面のベタツキや発汗等がなく合成皮革としての優れた風合と物性を有する難燃性合成皮革を提供する。

【構成】 繊維基材 2 の表面側にウレタン微多孔層 4、表皮層 5 を順次設け、繊維基材 2 の裏面側にハロゲン化リン酸エステル、赤リン系難燃剤、酸化アンチモン及び水分散性合成樹脂よりなる難燃剤混合物から形成した難燃層 3 を設けて、難燃性合成皮革 1 を構成した。



- 1: 難燃性合成皮革
- 2: 繊維質基材
- 3: 難燃層
- 4: ウレタン微多孔層

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】繊維基材の表面側に樹脂層が設けられ、裏面側に難燃層が設けられた難燃性合成皮革であり、難燃層がハロゲン化リン酸エステル、赤リン系難燃剤、酸化アンチモン及び水分散性合成樹脂よりなる難燃剤混合物から形成されていることを特徴とする難燃性合成皮革。

## 【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】本発明は難燃性を有し、家具用素材や車両内装用素材に用いられる合成皮革に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】近年、家具や車両内装用に合成皮革が用いられているが、これらの合成皮革は高い難燃性を有するものが要求されている。例えば自動車内装材では、F M V S S - 3 0 2 (米国難燃規格)や J I S - D - 1 2 0 1 (日本規格)等があり、これらの規格に合格することが必要である。

【 0 0 0 3 】合成皮革は例えば繊維質基材表面に接着剤を介してポリウレタン樹脂を積層したものや、繊維質基材をポリウレタン溶液を塗布したものや、繊維質基材をポリウレタン溶液に塗布又は含浸した後ポリウレタンの非溶剤で凝固させ(湿式凝固)、表面に微多孔質層を形成したもの等が知られている。

【 0 0 0 4 】難燃性を付与した合成皮革として、トリクレジルホスフェートやハロゲン化リン酸エステル等の難燃剤を含有せしめた難燃性合成皮革が公知である。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】しかし、合成皮革は繊維と樹脂が積層されたいわば複合材料であるため、両者(繊維と樹脂)の燃焼機構が相違し、両者の難燃性を満足させるものはなかった。また、従来の難燃性合成皮革に、より高い難燃性を付与するためには、難燃剤を多量に添加する必要があるが、その場合全体が硬くなってしまい合成皮革としての風合や物性が低下するという問題があった。

【 0 0 0 6 】また、ポリウレタン等の樹脂に難燃剤を添加することは、樹脂の物性の低下に加え、染色堅牢度等の低下や、難燃剤が表面に移行してベタツキ感が発生したり、発汗等が起こり合成皮革としての表面品位を損なうという問題があった。

【 0 0 0 7 】特に、表面側の樹脂層をポリウレタン樹脂の湿式凝固により微多孔層を形成する場合は、難燃剤を樹脂中に配合することにより湿式凝固性が低下するという欠点があった。

【 0 0 0 8 】本発明は上記従来技術の欠点を解消しようとするものであり、高い難燃性を有し且つ表面のベタツキや発汗等がなく合成皮革としての優れた風合と物性を有する難燃性合成皮革を提供することを目的とする。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】本発明の難燃性合成皮革

は、繊維基材の表面側に樹脂層が設けられ、裏面側に難燃層が設けられた難燃性合成皮革であり、難燃層がハロゲン化リン酸エステル、赤リン系難燃剤、酸化アンチモン及び水分散性合成樹脂よりなる難燃剤混合物から形成されていることを特徴とする。

【 0 0 1 0 】

【実施例】以下、図面に基き本発明の実施例を用いて詳細に説明する。図 1 は本発明の難燃性合成皮革の 1 例を示す要部断面図である。

【 0 0 1 1 】本発明の難燃性合成皮革 1 は例えば図 1 に示すように、繊維基材 2 の表面側にウレタン微多孔層 4、表皮層 5 が順次設けられ、繊維基材 2 の裏面側に難燃層 3 が設けられた構成を有する。

【 0 0 1 2 】図 2 ~ 6 は本発明難燃性合成皮革の他の態様を示す要部断面図である。本発明の難燃性合成皮革は表面状態を図 1 に示すようにポリウレタン等の表皮層で被覆して銀調面に形成する以外に、図 2 に示すように表皮層を設けずに、ウレタン微多孔層の表面を研削してスポンジ構造としたヌバック調に形成してもよい。

【 0 0 1 3 】また、本発明の合成皮革において、樹脂層はウレタン微多孔層 4 に特に限定されず、皮革様の風合を付与可能であれば、図 3 及び図 4 に示すように溶液を含浸しただけのウレタン含浸層 6 が樹脂層として形成されているものでもよい。

【 0 0 1 4 】また、図 5 及び図 6 に示すように樹脂層をウレタン含浸層 6、ウレタン微多孔層の順に積層して 2 層から形成してもよい。この場合、表面に表皮層を設けて銀面調に形成したり(図 5)、凹凸状に形成する(図 6)ことができる。

【 0 0 1 5 】表面側に形成する樹脂層としては、ポリウレタン以外に例えば、天然ゴム、クロロプレン、S B R、アクリル系樹脂、シリコーン樹脂、塩化ビニル等の高分子重合体が併用されてもよい。

【 0 0 1 6 】ウレタン微多孔層 4 には必要に応じて、成膜助剤、着色剤、充填剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、撥水・撥油剤等の各種添加剤を混入することができる。

【 0 0 1 7 】ウレタン微多孔層 4 に用いられるポリウレタンはポリエステル系、ポリエーテル系、ポリエステル／ポリエーテル系、ラクトン系及びポリカーボネート系のものがいずれも使用できる。耐久性を要求される特に車両内装用合成皮革のポリウレタンとしてはポリカーボネート系ポリウレタンが好ましい。

【 0 0 1 8 】本発明の難燃性合成皮革の繊維基材 2 としては、例えばポリエステル、ポリアミド、ポリアクリロニトリル等の合成繊維、綿、麻、等の天然繊維、レーヨン、スフ、アセテート等の再生繊維の単独又はこれらの混紡繊維よりなる織布、編布、不織布等が用いられる。

【 0 0 1 9 】本発明において繊維基材 2 の裏面側に形成される難燃層 3 は、①ハロゲン化リン酸エステル、②赤

リン系難燃剤、③酸化アンチモン及び④水分散性合成樹脂よりなる難燃剤混合物から形成されることが重要である。特に上記②の赤リン系難燃剤は少量の使用で難燃効果に優れ、①のハロゲン化リン酸エステルと、③の酸化

- ①ハロゲン化リン酸エステル
- ②赤リン系難燃剤
- ③酸化アンチモン
- ④水分散性合成樹脂

【 0 0 2 1 】 上記①ハロゲン化リン酸エステルは具体的にはトリス（クロエチル）ホスフェート、トリス（ジクロロプロピル）ホスフェート、トリス（クロロプロピル）ホスフェート、ビス（2、3ジプロモプロピル）2、3ジクロロプロピルホスフェート、トリス（2、3ジプロモプロピル）ホスフェート、ビス（クロロプロピル）モノオクチルホスフェート等の常温で液体であるハロゲン化リン酸エステルが使用可能である。ハロゲン化リン酸エステルは赤リン系化合物との難燃性併用効果に加え後述する④の水分散性合成樹脂の柔軟剤としても作用する。

【 0 0 2 2 】 上記②赤リン系難燃剤は、混練作業における発火を防止するために粒子表面を樹脂等で被覆してマイクロカプセル化等の表面処理を施して安定化した赤リン系難燃剤を用いるのが好ましい。このようなものとして、例えばノーバレッド、ノーバエクセル、ノーバクエル、ノーバソール〔いずれも燐化学工業（株）の商品名〕、ヒシガード〔日本化学工業（株）の商品名〕等の市販品を用いることができる。

【 0 0 2 3 】 上記③酸化アンチモンは、具体的には三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン等の酸化アンチモン類があり、この化合物は上記①のハロゲン化リン酸エステルとの高い相乗効果を発揮して良好な難燃性を与える。特に三酸化アンチモンはハロゲン化合物と燃焼時に結合して高い難燃性を発揮するために好ましく用いられる。

【 0 0 2 4 】 上記④水分散性合成樹脂は、ポリアクリル酸エステル樹脂等のアクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレンブタジエン樹脂、ポリアクリロニトリルブタジエン樹脂、ポリエステル樹脂等が使用できる。これらの水分散性樹脂は水分分散体（エマルジョン）として適用できる。水分散性合成樹脂は難燃性化合物を繊維基材上に固着させるためのバインダーとして使用される。上記の樹脂のなかでは特にポリアクリル酸エステル樹脂が均一性、相容性、柔軟性等の点が

アンチモンと組み合わせて使用することに大きな特徴がある。

【 0 0 2 0 】 上記①～④の混合物の好ましい混合割合（固形分比）は次の通りである。

- 1 0 ～ 5 0 重量部
- 2 ～ 2 0 重量部
- 1 0 ～ 3 0 重量部
- 5 ～ 4 0 重量部

良好であり好ましく用いられる。

【 0 0 2 5 】 難燃剤混合物は上記①～④の化合物を組み合わせるにより、優れた難燃性を有し繊維及び樹脂の双方の難燃化を少量の使用で満足させることができる。即ち、本発明は上記①～③の難燃剤を使用することが必要であり、①と②は主難燃化剤として働き、③は難燃助剤として①のハロゲン化難燃剤との相乗効果をもたらす。また、④の化合物は柔軟性を有するバインダーとしての役割を発揮して、上記難燃剤を確実に保持する。

【 0 0 2 6 】 上記混合組成物の合成皮革への付着量は合成皮革に対し 1 0 ～ 7 0 重量％である。付着量が 1 0 重量％未満では難燃効果が不十分であり、7 0 重量％を越えると難燃効果がさほど向上せずに風合が硬くなる傾向がでる。特に好ましくは、2 0 ～ 5 0 重量％である。また、難燃性層は上記混合物を繊維基材の裏面側に塗工して乾燥して形成することができる。

【 0 0 2 7 】 本発明の難燃性合成皮革を製造するには、繊維質基材 2 の表面側にウレタン微多孔層 4 等の樹脂層を設けた後、裏面側に難燃層 3 を塗工し乾燥して形成するのが好ましい。繊維質基材 2 の裏面側に難燃層 3 を形成した後樹脂層を 4 を表面側に形成してもよいが、上記実施例の如き樹脂層としてウレタンの湿式多孔層を形成する場合、樹脂溶液への含浸や水中への浸漬の際に難燃剤が溶剤虫や水中に流出するのを防止するには、後者のように樹脂層 4 を形成した後難燃層 3 を形成するのが好ましい。

【 0 0 2 8 】 また、樹脂層 4 は繊維質基材 2 の表面に直接塗工して形成するのに限定されず、予め離型紙等の表面に樹脂層 4、接着剤層等を順次積層して形成した転写シートを製造しておき、繊維質基材 2 の表面に上記転写シートの樹脂層を転写して形成することも可能である。

【 0 0 2 9 】 以下、本発明方法の具体的実施例を示す。  
〔実施例 1〕 下記の混合組成物からなる水分散系難燃剤混合物を調整した。

- ・ トリス（2,3ジプロモプロピル）ホスフェート（大八化学製） 2 0 重量部
- ・ ノーバクエル S T - 1 0 0（燐化学工業製） 5 重量部
- ・ 三酸化アンチモン（鈴裕化学製） 1 5 重量部
- ・ アクリル樹脂〔ボンコート 3 5 0（固形分濃度 6 0 %）：大日本インキ化学製] 1 0 重量部
- ・ 増粘剤（ボンコート V：大日本インキ化学製） 1. 5 重量部
- ・ 分散剤（デモール P：花王製） 2 重量部

・水

【0030】次に、この混合物を厚さ1.0mmのポリカーボネート系ウレタン樹脂を塗布した微多孔構造を有する銀面調合成皮革の繊維面にナイフコーターにより塗布した後、120℃で10分間乾燥した。該組成物の付着量は28重量%であった。このものの、FMVSS-302規格による難燃性（燃焼速度）は19mm/minであ

- ・トリス（ジクロロプロピル）ホスフェート（日本油脂製） 25重量部
- ・ノーバレッド120UF（燐化学工業製） 7重量部
- ・三酸化アンチモン（鈴裕化学製） 13重量部
- ・アクリル樹脂（ボンコートAB-407（固形分濃度45%）：大日本インキ化学製） 15重量部
- ・増粘剤（ボンコートV：大日本インキ化学製） 1.5重量部
- ・分散剤（デモールP：花王製） 2重量部
- ・水 36重量部

【0032】次に、この混合物を厚さ0.9mmのポリエステル編布にポリカーボネート系ウレタン樹脂を含浸し表面をバフingしたスウェード調合成皮革の裏面（繊維面）にナイフコーターにより塗布した後、120℃で7分間乾燥した。水分散系難燃剤混合物の合成皮革への付着量は32重量%であった。このものの、FMVSS-302規格による難燃性（燃焼速度）は自己消火性であり、本発明の合成皮革は高い難燃性を有しており、車

- ・トリス（ジクロロプロピル）ホスフェート（日本油脂製） 25重量部
- ・三酸化アンチモン（鈴裕化学製） 15重量部
- ・アクリル樹脂（ボンコート350（固形分濃度60%）：大日本インキ製） 10重量部
- ・増粘剤（ボンコートV：大日本インキ製） 1重量部
- ・分散剤（デモールP：花王製） 2重量部
- ・水 47重量部

【0034】次にこの混合物を厚さ1.0mmのポリカーボネート系ウレタン樹脂を塗布した微多孔構造を有する銀面調合成皮革の繊維面にナイフコーターにより塗布した後、120℃で10分間乾燥した。該組成物の付着量は28重量%であった。このものの、FMVSS-302規格による難燃製

り、本発明の合成皮革は高い難燃性を有しており、車両用難燃規格に充分合格する数値であった。また、難燃加工が施された合成皮革の風合もソフトであり未加工品と比較して大差なかった。

【0031】〔実施例2〕下記混合組成物からなる水分散系難燃剤混合物を調整した。

両用難燃規格に充分合格する数値であった。また、難燃加工が施された合成皮革の風合もソフトであり未加工品と比較して大差なかった。

【0033】〔比較例1〕（赤リン系難燃剤を使用しなかった場合）

下記混合組成物からなる水分散系難燃剤混合物を調整した。

（燃焼速度）は102mm/minであり、車両用難燃規格に合格することはできないものであった。表1に実施例と皮革例の試験結果を示す。

【0035】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1
赤リン系難燃剤の有無	有	有	無
難燃剤混合組成物の付着量 [重量%]	28	32	28
FMVSS-302 規格による難燃性 (燃焼速度) [m/min]	19	※1 SE	102
風合	○	○	○

※1：SE・・・自己消火性

【0036】

【発明の効果】以上説明したように本発明難燃性合成皮

革は、ハロゲン化リン酸エステル、赤リン系難燃剤、酸化アンチモン及び水分散性合成樹脂からなる難燃剤混合

組成物が繊維質基材の裏面側に設けられている構成を採用したことにより、上記組成の難燃剤が非常に優れた難燃効果を有するため少量の使用で充分な難燃効果が得られるため、目付け量が少なくすみ風合の優れた難燃性合成皮革が得られる。

【 0 0 3 7 】 また、樹脂層に直接難燃剤を配合しないため、合成皮革の表面に難燃剤がブリードして表面がベタついたりする虞れがなく樹脂層の物性低下もない。更に樹脂層をポリウレタンの湿式凝固により形成する場合には、ポリウレタン樹脂の凝固性や製膜性を低下させない

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 本発明の難燃性合成皮革の 1 実施例を示す要部断面図である。

【 図 2 】 難燃性合成皮革の他の態様を示す要部断面図で

ある。

【 図 3 】 難燃性合成皮革の他の態様を示す要部断面図である。

【 図 4 】 難燃性合成皮革の他の態様を示す要部断面図である。

【 図 5 】 難燃性合成皮革の他の態様を示す要部断面図である。

【 図 6 】 難燃性合成皮革の他の態様を示す要部断面図である。

【 符号の説明 】

1 : 難燃性合成皮革

2 : 繊維質基材

3 : 難燃層

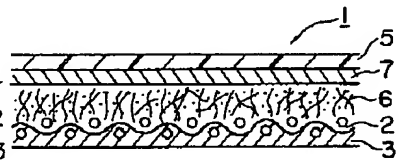
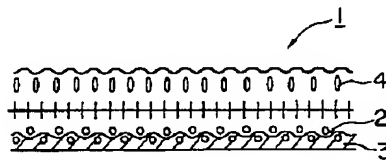
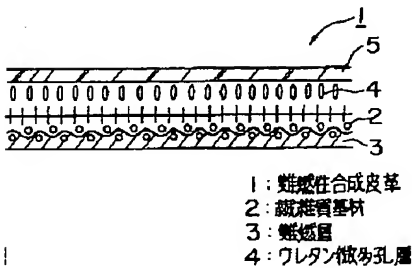
4 : ウレタン微多孔層

6 : ウレタン含浸層

【 図 1 】

【 図 2 】

【 図 3 】

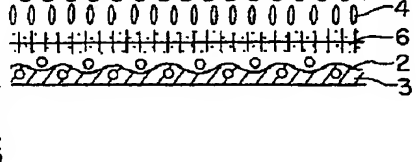
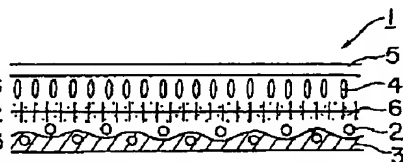
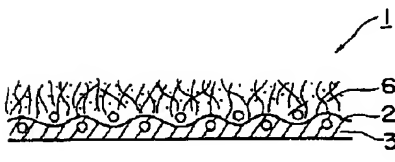


6 : ウレタン含浸層

【 図 6 】

【 図 4 】

【 図 5 】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**